

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541.64:542.954

## ПЕРФТОРАЛКИЛЕНАРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

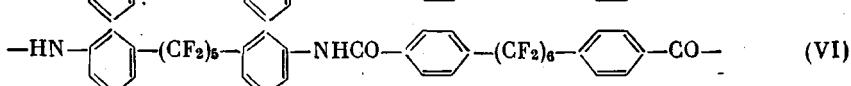
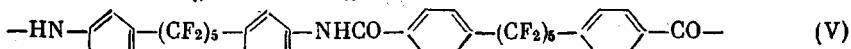
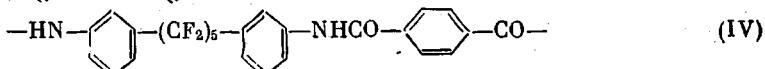
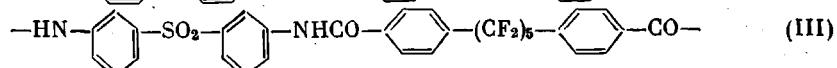
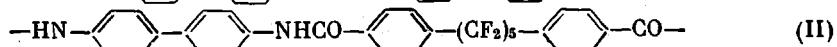
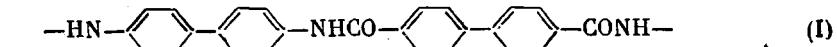
*Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова,  
Г. Ф. Шалыгин, А. Я. Якубович*

На основе дифункциональных производных  $\alpha, \omega$ -дифенилперфторалканов методом низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях получены новые фторсодержащие полиамиды. Показано, что введение перфторалкиленовых мостиков в ароматические полиамиды повышает растворимость, понижает температуры стеклования и несколько ухудшает термостойкость полимеров.

Известно, что многие реакции поликонденсации, в которых применяются фторсодержащие мономеры с функциональными группами, непосредственно присоединенными к перфторированным радикалам, приводят к низкомолекулярным полимерам.

Ранее на примере синтеза полиперфторалкиленгетероциклов было показано, что высокомолекулярные полимеры могут быть получены из фторсодержащих мономеров нового типа — дифункциональных производных  $\alpha, \omega$ -дифенилперфторалканов [1—3]. В этих мономерах влияние атомов фтора на функциональные группы ослаблено «экранированием» их бензольными циклами.

В настоящей работе дифункциональные производные  $\alpha, \omega$ -дифенилперфторалканов использованы для синтеза фторсодержащих полиамидов, интенсивно изучаемых в последнее время [4—6]. Ниже приведены структурные звенья синтезированных полииамидов



В реакциях поликонденсации в качестве фторсодержащего аминного компонента применяли 1,5-ди-(*m*-аминофенил)перфторпентан, а в качестве фторсодержащего кислотного — дихлорангидриды 1,5-ди-(*n*-карбоксифенил)перфторпентана и 1,6-ди-(*n*-карбоксифенил)перфтогексана (фторсодержащие полииамиды II—IV). Из бензидина и дихлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты для сравнения был синтезирован не содержа-

щий фтора полиамид I. Некоторые характеристики фторсодержащих полимеров представлены в таблице. Состав и строение полиамидов подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектрами, в которых в области 1650–1680 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивная полоса поглощения, характерная для частот валентных колебаний карбонильной группы в амидах (амид I).

Полиамиды были получены низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов кислот с диаминами в растворителях амидного типа (ДМАА, N-метилпирролидон (МП), гексаметилфосфорамид (ГМФА)); суммарная концентрация мономеров в растворе составляла 0,3–0,9 моль/л.

#### Некоторые свойства полиамидов в II–VI

Полиамид	$\eta_{lg}$ *, дл/г	$T_c$ , °С	Свойства пленок при 20°	
			предел прочности при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	относительное удлинение при разрыве, %
II	0,78 **	—	—	—
III	0,60	—	770	8
IV	0,61	170	570	11
V	0,33	120	570	25
VI	0,33	130	460	5

\* Здесь и далее, если не оговорено особо,  $\eta_{lg}$  приведена для раствора 0,5 г полимера в 100 мл ДМАА, 25°.

\*\*  $\eta_{lg}$  определяли для разбавленного реакционного раствора.

В случае синтеза фторсодержащих полиамидов III–VI применение в качестве растворителя ДМАА или МП приводило к практически одинаковым результатам. В случае полиамида II к лучшим результатам ( $\eta_{lg}=0,8$  дл/г) приводило применение ГМФА, так как только в этом растворителе поликонденсация проходила в гомогенных условиях; при проведении реакции в 5%-ном растворе LiCl в ДМАА образующийся полимер сразу выпадал из раствора и имел  $\eta_{lg}=0,4$  дл/г.

Полиамиды V и VI, синтезированные на основе фторсодержащих аминов и кислот, имели более низкие значения вязкости ( $\eta_{lg}=0,3$ ), чем полиамиды II–IV, у которых только один из компонент содержит фтор ( $\eta_{lg}=0,6$ –0,8). Тем не менее все фторсодержащие полиамиды были достаточно высокомолекулярны, чтобы образовывать из реакционных растворов прочные пленки (таблица). Механические свойства пленок из фторсодержащего полиамида II, обладающего наибольшей вязкостью, не удалось определить, так как эти пленки оказались очень хрупкими и ломались в зажимах динамометра. Наиболее вероятной причиной хрупкости пленок может быть высокая степень упорядоченности этого полимера.

Рентгеноструктурное исследование полиамидов показало \*, что фторсодержащие полиамиды III–VI аморфны, а полиамид II на основе бензидина (как и не содержащий фтора полиамид I) является упорядоченным; их рентгенограммы состоят соответственно из четырех и пяти довольно острых рефлексов.

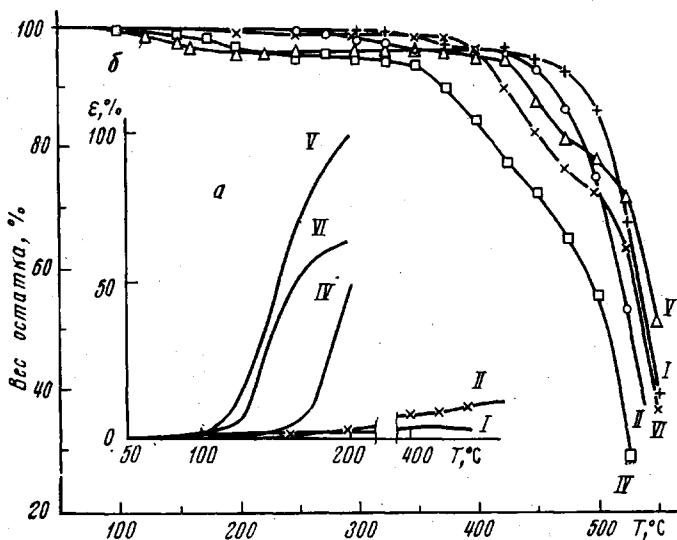
Введение перфторалкиленовых мостиков в кислотный компонент полиамида увеличивает растворимость последнего. В то время как не содержащий фтора полиамид I ни в чем не растворим, полиамид II на основе дихлорангидрида 1,5-ди-(n-карбоксифенил)перфторпентана довольно хорошо растворим в ГМФА (образует растворы, содержащие ~20 г полиамида в

\* Авторы благодарят Ю. К. Овчинникова за участие в обсуждении результатов рентгеноструктурного исследования.

100 мл ГМФА), а также медленно растворяется в 5%-ном растворе LiCl в DMAA. Полиамиды, содержащие фтор, как в кислотном, так и в аминном компонентах, растворимы в целом ряде амидных растворителей, а также в ацетоне.

Термомеханическое исследование показало, что фторсодержащие полиамиды IV—VI имеют довольно низкие для ароматических полиамидов температуры стеклования (таблица, рисунок, а).

Термостойкость полиамидов I, II, IV—VI на воздухе изучали методом динамического ТГА. По данным ТГА, фторсодержащие полиамиды начи-



Термомеханические (а) и термогравиметрические кривые (б)  
полиамидов I, II, IV—VI

нают интенсивно разлагаться в области 340—420°, причем наименее термостойким оказался полиамид IV. Все фторсодержащие полиамиды уступают по термостойкости на воздухе не содержащему фтора полиамиду I, у которого интенсивное разложение наблюдается выше 450° (рисунок, б).

Термостойкость фторсодержащих полиамидов в вакууме была исследована на примере полимера V. Образец весом ~18 мг нагревали при определенной температуре до постоянного веса, после чего продолжали нагревать при более высокой температуре. Заметное разложение образца, как и на воздухе, начиналось примерно с 350°, что видно из приведенных ниже данных.

T, °C	100	150	200	250	300	350	400	450
Продолжительность нагревания, часы	1	1,5	2	1,6	0,75	8,6	3,8	5,3
Потеря веса, %	0	1,7	3,4	0	0	17,6	4,9	11,3

Исходные вещества. DMAA, МП, ГМФА очищали по [2]; бензидин, дихлорангидрид терефталевой кислоты очищали по [7]; 3,3'-диаминодифенилсульфон сушили при 100°/1 тор, т. пл. 168–169°; дихлорангидрид 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты получали по [2].

Поли-N,N'-(*m,m'*-[1,5-дифенилперфторпентан])-[(1,5-дифенилперфторпентан)дикарбонон-*n,n'*]амид (V). К раствору 0,4343 г 1,5-ди-(*m*-аминофенил)перфторпентана в 3,7 мл МП при перемешивании в атмосфере аргона и ~20° прибавляли в течение 15 мин. 0,5292 г дихлорангидрида 1,5-ди-(*n*-карбоксифенил)перфторпентана и перемешивали еще 2 часа при той же температуре. На следующий день полимер выделяли в виде пленки осаждением водой из реакционного раствора, нанесенного тонким слоем на стеклянные пластинки. Пленку промывали водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах и сушили при 120°/1 тор. Получали 0,43 г (98,8%) полиамида V. Аналогично синтезировали почти с количественным выходом полиамиды II—IV и VI. Поли-

мер I выделяли, выливая в воду реакционную смесь с последующей обработкой полимера, как указано выше.

ИК-спектры записывали на спектрометре UR-10. Механические свойства пленок исследовали на динамометре типа Поляни при скорости растяжения 1 м/мин. Рентгеновское исследование проводили на установке УРС-70 с медным анодом и никелевым фильтром. Термомеханические кривые снимали на приборе Цейтлина с постоянной нагрузкой 0,77 кГ/см<sup>2</sup>. Данные ТГА на воздухе получали на термовесах фирмы «Сарториус» при скорости подъема температуры 3,5 град/мин. Термостойкость в вакууме 10<sup>-3</sup> тор определяли на весах типа Мак-Бена.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., **B9**, 498, 1967.
2. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова, А. П. Симонов, Высокомолек. соед., **A12**, 2520, 1970.
3. Е. Л. Зайцева, Т. В. Родищева, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, **39**, 2062, 1969.
4. Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Авт. свид. 350803, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 27, 82.
5. Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Успехи химии, **40**, 1479, 1971.
6. В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина, Фторсодержащие гетероцепочные полимеры, «Наука», 1973, стр. 198.
7. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, А. П. Симонов, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., **A10**, 2172, 1968.